

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **53-017385**

(43)Date of publication of application : **17.02.1978**

(51)Int Cl.

**G01N 1/00**

**B01J 7/00**

(21)Application number : **51-090862**

(71)Applicant : **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**

(22)Date of filing : **31.07.1976**

(72)Inventor : **NOZAKI TAKESHI  
KANEKO HIROKO**

### (54) PREPARATION OF STANDARD GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain standard gas, by causing gas component, which is to be diluted, to be released from complex compound quantitatively, and diluting this released gas with diluent gas.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP353017385A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 53017385 A

TITLE: PREPARATION OF  
STANDARD GAS

PUBN-DATE: February 17, 1978

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NOZAKI, TAKESHI

KANEKO, HIROKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

N/A

APPL-NO: JP51090862

APPL-DATE: July 31, 1976

INT-CL (IPC): G01N001/00, B01J007/00

US-CL-CURRENT: 436/9

DERWENT-ACC-NO: 1978-24361A

DERWENT-WEEK: 197813

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low concn., standard  
gas prepn. - by forming complex  
cpd. using the gas  
component as ligand, discharging the  
gas and diluting it

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI &  
TECHNOLOGY[AGEN]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0090862 (July 31,  
1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	LANGUAGE	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 53017385	A	000	February 17, 1978	N/A
JP 81037494	B	000	September 1, 1981	N/A

INT-CL (IPC): B01J007/00, G01N001/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53017385A

BASIC-ABSTRACT:

The method comprises forming a complex cpd. by complex-coordination using the gas component as ligand; quantitatively discharging the gas component from the complex cpd., and diluting it. The method is used for prepn. of e.g. NO of concn.  $\leq 1$  ppm.

A complex absorbing liq. for NO gas is e.g. iron-ethylenediaminetetraacetate. Also dil. standard CO, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc. can be prepd.

DERWENT-CLASS: E36 J04 S03

CPI-CODES: E05-L02; E31-D; E31-H02;  
E31-H03; E31-N05; J04-B01;

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—17385

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 ⑬国内整理番号 ⑭公開 昭和53年(1978)2月17日  
G 01 N 1/00 1 0 2 113 C 1 6807—49  
B 01 J 7/00 113 A 1 6430—49 発明の数 1  
13(7) A 1 7305—4 A 審査請求 有  
113 B 61 6760—49

(全 4 頁)

⑮標準ガス調製方法

⑯特 願 昭51—90862  
⑰出 願 昭51(1976)7月31日  
⑱発 明 者 野崎健  
東京都世田谷区上馬4丁目8番

10号  
⑲発 明 者 金子浩子  
昭島市郷地町589番地の30  
⑳出 願 人 工業技術院長  
㉑指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所  
長

明 細 書

1 発明の名称

標準ガス調製方法

2 特許請求の範囲

希薄標準ガスを調製するに当たり、被希釈ガス成分を配位子として錯配位させて錯化合物を形成せしめ、この錯化合物から被希釈ガス成分を定量的に放出させ、これを希釈ガスで希釈することにより極低濃度の標準ガスを得ることを特徴とする標準ガス調製方法。

3 発明の詳細な説明

この発明は、錯化合物を用いる極低濃度の標準ガス調製方法に関するものである。

3成分系あるいは2成分以上の希薄標準ガスは、分析機器を更正する際、また実験用雰囲気等として使用する際に広く用いられている。これらの標準ガスの調製方法には、ポンペに3成分もしくは2成分以上のガスを所定量充満するか、あるいは純ガスを互に希釈して調製する方法などがある。これらの方法はその混合比が大きく一方の成分が

著しく微量なときは、その混合比を正確に決定することが困難になる。たとえば、最近の環境計画で重視されている一酸化窒素ガス—酸素ガス系においては、一酸化窒素ガスの全ガスに対する割合が $10^{-4} \sim 10^{-6}$  ( $1 \sim 100$  ppm) 以上では、ポンペに充満されたガスを標準ガスとして使用することができるが、1 ppm以下になると前述した希釈法やポンペ充満法の標準ガスは、精度の良が大いに低下する。

最近、このようにその割合が著しく一方に片寄った混合ガスを精度よく調製できる方法として、パーメーションテームプ法が広く用いられるようになった。この方法は、微量ガス成分をそのガスが透過して外部に拡散できる材質より成る容器内に充満し、容器壁より拡散により放出、放散するガスを希釈ガスで希釈し、それを標準ガスとする方法である。容器外へ放散するガス量は容器を含む重量減少率によつて正確に測定することができる。また、容器内のガス成分が酸化して存在する場合、その放散速度は外部におけるそのガス成分の

分圧が一定であるならば温度で常圧一定であり、このような状態でパーミエーションチューブを使用するのが最も好ましい。しかし、前述の例に挙げた一酸化窒素ガスなどの沸点の低い物質は、液化して容易に詰めることができないので、こうした成分については凝縮等の過程に注意を払い、パーミエーションチューブとして使用するなどの方法が知られている。しかし、こうしたパーミエーションチューブはその製作技術が困難であるばかりではなく、容器への目的ガスの充填量が少ないため、容量に限りがあり、パーミエーションチューブの使用期間が十分にとれないという重大な欠点がある。

この発明による触媒化合物を用いる標準ガス調製方法は、固体に使用期間の長いパーミエーションチューブを実現できる点で従来の欠点を大きく改善するものである。すなわち、被分析成分を触媒して触媒化合物を形成することにより、凝縮などに比べて大幅に被分析ガス成分の溶解量の増大を可能ならしめたのがこの発明の特徴である。また、

四酢酸やレート化合物水溶液を水浴で冷やしつつ酸素をせり上げた状態で一酸化窒素ガスを吹き込み、一酸化窒素ガスを担体として調製させて一酸化窒素ガスを含有する触媒水溶液を作り、これを第2図(b)に示すように、パーミエーションチューブ3に詰め、テフロン管33の内径は6mmでガラス管が挿入していない部分の長さは115mmである。填充後のパーミエーションチューブ3の重量は31.528gであった。このパーミエーションチューブ3を第1図に示す装置内に納め、恒温槽4の温度を52.0℃に保ち、希釈ガスとして窒素ガスを約500ml/minの流量で一定量流し、希釈された一酸化窒素ガスの濃度を高づく信号を電気化学的方法による市販の一酸化窒素ガス分析計7で測定した。パーミエーションチューブ3の重量の測定は毎日一定時期に行い、一酸化窒素ガス分析計7による測定はその直前に行った。24時間ごとの重量減少および一酸化窒素ガス濃度の分析値を第1表に示す。一酸化窒素ガス放出の定常状態は、重量測定の上か

#### 特開53-17385(2)

被分析ガスの触媒化合物が沈着物としてその触媒から取除く場合は、溶液中の触媒化合物の流量が一定に保たれるので、より長期間の使用に耐えうる。以下この発明の実施例について詳細に説明する。

第1図はこの発明に使用する装置の一例を示す概略図で、1は希釈ガスポンプ、2は希釈ガス流量調整用カラム、3はパーミエーションチューブ、4は恒温槽、5はパーミエーションチューブ容器、6はガス流量計、7は一酸化窒素ガス分析計である。

第1図におけるパーミエーションチューブ3の詳細を第2図(a)、(b)に示す。

第2図(a)は低濃度用、第2図(b)は高濃度用のパーミエーションチューブ3を示し、31は秤量用の、32はガラス管、33はポリ四氟化エチレン管（以下テフロン管という）、34は後述する一酸化窒素ガスを配位した鉄エチレンジアミン四酢酸錯体水溶液、35はガラス管である。

#### 【実施例1】

約0.7mol/lの鉄(2価)エチレンジアミン

らでは第2図(a)と第2図(b)の間に得られ、ガス分析値も一定の濃度を示している。

24時間ごとの測定	減少重量	ガス分析値
第1回測定	3.0mg	6.0ppm
2	5.4	6.0
3	5.4	6.1
4	5.4	6.0
5	5.4	6.2
6	5.3	5.9
7	5.1	5.8
8	5.6	5.8
9	5.2	5.8
10	2.1	2.6

第1表

#### 【実施例2】

実施例1において使用した一酸化窒素ガス吸収後の液を第2図(a)に示すパーミエーションチ

ープ3に詰め、第1図に示す装置に納入し、恒温槽4を $11^{\circ}\text{C}$ に保ち、希釈気体ガスを約 $600\text{ ml/min}$ 流して24時間ごとに重量減少を測定した。その結果、減少量 $0.05\text{ mg}$ が一定に保たれる定常状態は11日間観察された。また、7 $\mu\text{m}$ /重 $33\text{ mg}$ の $180\text{ mm}$ 、内径 $4\text{ mm}$ のパーミエーションチューブに水のみを入れてその重量変化を測定した。10日間の測定の結果、各測定ごとの重量減少量は $0.00\sim0.07\text{ mg/day}$ で、きわめて小さい値であることが明らかになった。この結果により、水の放散による誤差はほとんど問題にならないと結論できる。

以上の実験例により明らかのように、炭素源希釈ガスの調製が困難とされてきた一酸化窒素ガスについて、簡単に低濃度の標準ガスを調製することがこの発明により可能となった。また、一酸化窒素ガスの酸化吸収液として鉄-エチレンジアミン四酢酸のみを実施例としたが、一酸化窒素ガスを酸化吸収する物質であれば全てこの発明が適用可能であり、さらに一酸化窒素ガス以外にも一酸化炭素、

特開昭53-17385(5)

一酸化二硫化炭素、酸ガスなど各種の低沸点気体の標準ガスを、適当な酸化物質を選択することにより調製することが可能である。なお、一酸化窒素ガスの吸収には鉄アノカルボン酸類や鉄ポルフィリンなどの錯化合物が、鉄単イオンの水溶液に比べて著しく良好であり、目的に添った各種錯体を吸収液に選択することができる。また、パーミエーションチューブを用いることなしに、炭素源成分が酸化した化合物を単離してその一重量を重量分析することにより、標準気体の一定量を生成せしめ、標準ガスとすることも可能である。

#### 4. 装置の簡単な説明

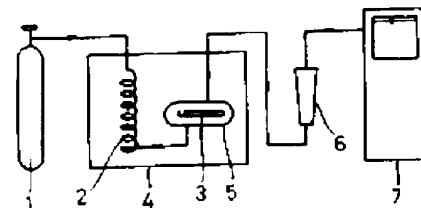
第1図はこの発明の各実施例を得るに要した装置の構成略図、第2図はパーミエーションチューブの断面図で、第2図(a)、(b)はそれぞれ低濃度希釈および高濃度希釈のパーミエーションチューブである。

図中、1は希釈ガスボンベ、2は希釈ガス濃度調整用カラム、3はパーミエーションチューブ、4は恒温槽、5はパーミエーションチューブ容器、

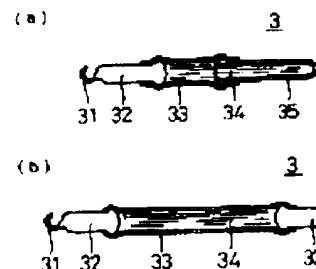
6はガス流量計、7は一酸化窒素ガス分析計である。

指定代理人 電子技術総合研究所長 井上 喜治郎

第 1 図



第 2 図



特許出願

特開昭53-17385(4)

# 手 続 補 正 書 (特 許 出 願 用 )

昭和 53 年 7 月 25 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

## 1 事件の表示

昭和 57 年特許第 90862 号

## 2 発明の名称

酸素ガス調製方法

## 3 補正をする者

特許出願人

事件との関係

東京都千代田区豊田 2 丁目 2 番 1 号

住友化学工業株式会社 豊田 雄 男

## 4 代理人 (指定)

東京都千代田区豊田 2 丁目 6 番 1 号

住友化学工業株式会社

特許技術顧問部長

井 上 弥 治 郎

## 5 補正の趣意

明細書 (発明の詳細な説明及び図面の簡単な説明)。

## 6 補正の内容

- (1) 明細書第 1 頁下から第 4 行、第 4 頁第 9 行、第 5 頁下から第 2 行、同第 4 行、同第 6 行、第 6 頁第 2 行、同第 3 行 (第 1 条中) 及び第 9 頁第 1 行の「分析」を「分析」と訂正する。
- (2) 同第 4 頁末行の「0.7 mol/l」を「0.7 mol/l」と訂正する。